



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07039754 A**(43) Date of publication of application: **10 . 02 . 95**

(51) Int. Cl.

B01J 20/28
C02F 1/28
C02F 1/58

(21) Application number: **05206813**(22) Date of filing: **30 . 07 . 93**(71) Applicant: **EBARA RES CO LTD EBARA CORP**(72) Inventor: **KATAOKA KATSUYUKI**

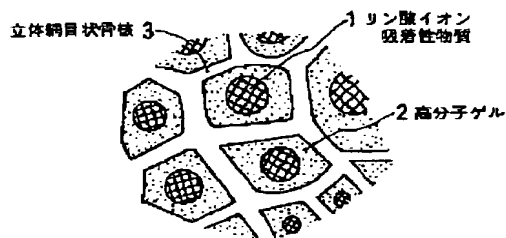
(54) **MANUFACTURE OF PHOSPHATE ION
 ADSORBENT AND WATER TREATMENT
 METHOD**

(57) Abstract:

PURPOSE: To provide lightweight high-porosity adsorbent for effectively removing a minute quantity of phosphate ions, which has low resistance to the passage of water and is unlikely to close its porous with suspended substance.

CONSTITUTION: In a phosphate ion adsorbent 1 in which a phosphorus-adsorbing substance is fixed by polymer gel 2 in a three dimensional network, the gel is preferably a natural polymer gel such as alginic acid and chitosan. The three dimensional network is permeated by an aqueous solution of organic polymer containing fine particles of a phosphorus-adsorbing substance, and the solution is converted into gel to make the adsorbent.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-39754

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl.⁶

B 0 1 J 20/28

C 0 2 F 1/28

1/58

識別記号

Z A B A 7202-4G

P

R

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-206813

(22) 出願日 平成5年(1993)7月30日

(71) 出願人 000140100

株式会社荏原総合研究所

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号

(71) 出願人 000000239

株式会社荏原製作所

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 片岡 克之

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株

式会社荏原総合研究所内

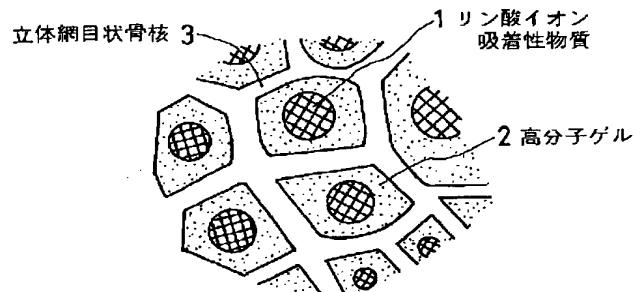
(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 リン酸イオン吸着材、その製造方法及び水処理方法

(57) 【要約】

【目的】 軽量で、空隙率が大きく、通水抵抗が著しく少なく、SSによる目詰まりも少ない、かつ微量のリン酸イオンの除去能力に優れた新規なリン酸イオン吸着材及びその製造方法を提供すること。

【構成】 立体的網目構造をもつ素材の網目構造内にリン吸着力をもつ物質を高分子ゲルによって固定化せしめたリン酸イオン吸着材であり、前記高分子ゲルはアルギン酸、キトサン等の天然由来の高分子からのゲルであることが好ましい。上記リン酸イオン吸着材は、立体的網目構造をもつ素材の網目構造内にリン吸着力をもつ物質の微粒子と水溶性有機高分子の混合液を浸透させ、その水溶性有機高分子をゲル化させて製造する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 立体的網目構造をもつ素材の網目構造内にリン吸着力をもつ物質を高分子ゲルによって固定化せしめたことを特徴とするリン酸イオン吸着材。

【請求項 2】 立体的網目構造をもつ素材の網目構造内にリン吸着力をもつ物質の微粒子と水溶性有機高分子の混合液を浸透させた後、該水溶性有機高分子をゲル化させることを特徴とするリン酸イオン吸着材の製造方法。

【請求項 3】 請求項 1 に記載のリン酸イオン吸着材に処理対象水を接触せしめることを特徴とする水処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、上水、各種廃水、ダム、湖沼、河川等の水中に含まれる微量なリン酸イオン（ PO_4 ）とも記載）を効果的に除去する水処理方法とリン酸イオンの除去を可能にする吸着材及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から、リン酸イオンの吸着材として活性アルミナ、アラム添着活性アルミナ、鹿沼土、酸化チタン等の多種多様な吸着材が知られている。これ等リン酸イオンの吸着材は、すべて比重の重い小粒径の粒状物であり、充填塔内に充填して原水を上向流または下向流で流通させることによってリン酸イオンを吸着除去している。そのため、通水速度を大きくすると、充填層の損失水頭が過大になるので、通水速度が大きく取れないという問題があり、また、原水中に SS が存在すると、SS によって充填層が目詰まりし、リン酸イオン吸着材表面を覆ってしまうため、リン酸イオン除去能力が悪化し易いという欠点がある。また比重が 2.5 程度と重いので、水に浮上させた状態で使用するということが不可能であった。

【0003】また、特開平 2-198690 号公報「リン除去剤及びその製造方法」には、網状構造を有する担体内部にリン除去能力を有する微粒状の材料を担持させたリン除去剤が開示されているが、本発明者がその明細書の製造方法に従ってリン除去剤を製作し、原水中のリン除去処理の追試を行ったところ、徐々にではあるが処理水への SS の流出が認められ、その原因を追求した結果、その原因は網状構造の担体からリン除去微粒状の脱落のためであり、これを完全になくす必要があることが判った。また、リン除去剤の構造上、比較的大きな微粒子を保持しているため、通水性が損なわれ易い。さらにまた、リン吸着力を持つ微粒子は、単に物理的にスポンジ内に引っ掛かっているだけなので、多くの微粒子を担持させるとスポンジから粒子が脱落するので、単位重量のスポンジ当たりに固定化できる微粒子の量が少ないという問題があった。従って、リン吸着力を示す持続時間が短いという欠点があることが認められた。上記リン

除去剤あるいはリン吸着力とは、本発明でいうリン酸イオン除去材あるいはリン酸イオン吸着力と同じものあるいは同じ性質を表す表現である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のリン酸イオンの吸着材のもつ欠点を解決し、軽量で、空隙率が大きく、通水抵抗が著しく少ない、SS による目詰まりも少ない、かつ微量のリン酸イオンの除去能力に優れた新規なリン酸イオン吸着材及びその製造方法を提供することにある。また、特開平 2-198690 号公報に記載の技術の上記問題点を解決することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】ウレタンフォーム等の立体的網目構造をもつ素材の、網目構造内にリン酸イオン吸着力をもつ物質を高分子ゲルによって固定化せしめたリン酸イオン吸着材により、本発明の上記課題は効果的に解決される。すなわち、本発明は、（1）立体的網目構造をもつ素材の網目構造内にリン吸着力をもつ物質を高分子ゲルによって固定化せしめたことを特徴とするリン酸イオン吸着材であり、前記高分子ゲルはアルギン酸、キトサン等の天然由来の高分子からのゲルであることが好ましい。上記リン酸イオン吸着材は、（2）立体的網目構造をもつ素材の網目構造内にリン吸着力をもつ物質の微粒子と水溶性有機高分子の混合液を浸透させた後、該水溶性有機高分子をゲル化させることを特徴とするリン酸イオン吸着材の製造方法によって製造される。しかして、上記（1）に記載のリン酸イオン吸着材に処理対象水を接触せしめて効果的にリン酸イオンを除去する水処理方法が実現された。

【0006】

【作用】本発明のリン酸イオン吸着材の作用は、吸着反応により水中のリン酸イオンを吸着するので、立体的網目状の素材の網目内にリン酸イオン吸着物質が保持され、互いに連通する適度の大きさの穴を有する構造の吸着材であるものが好適であり、この構造の故に本発明のリン酸イオンの吸着材は高い通水速度で水を処理できるのである。

【0007】図 2 に本発明のリン酸イオン吸着材の 1 例の外観を示した。図 2 に示した吸着材は立体網目状構造をもつ骨格と通水性の連通孔よりなる構造であり、孔の内部にリン酸イオン吸着性物質が高分子ゲルにより担持されていてリン酸イオン吸着する。また、図 1 は図 2 に示したリン酸イオン吸着材 4 のミクロ構造の概念図である。図 1 に示されるように、リン酸イオン吸着性物質 1 は微粒子構造であり、高分子ゲル 2 により担持され、高分子ゲル 2 はリン酸イオン吸着性微粒子 1 を立体網目状骨格 3 に強固に固定する他、リン酸イオンを自由に透過させるので、本発明のリン酸イオン吸着材 1 はその表面でのみならず、内部までリン酸イオン吸着能を発揮する。

【0008】上記リン酸イオン吸着材において、リン酸イオン吸着物質を担持する立体的網目状素材は例えばポリウレタンフォーム粒状物等が好ましく使用される。このポリウレタンフォーム粒状物等の多孔性粒状物は、ウレタン樹脂等のプラスチックを連続気泡を製造する発泡方法で発泡して作製され、そのまま使用するか、所望する形状、サイズに切断して使用する。弾性多孔性粒状物のサイズは、10～30mm、好ましくは15～20mmであり、その形状は角形、球状、その他種々の形状がとれるが、角形が好ましい。その比重は水に近い比重のものが好ましい。弾性多孔性粒状物の空隙率は、90%以上が好ましい。また、気孔径、すなわち、穴径は0.1～6mm、好ましくは2～4mmの範囲から選択することが望ましい。

【0009】かかる立体的網目状素材は空隙率が非常に大きいので多量にリン酸イオン吸着物質を担持することができ、かつ充填したリン酸イオン吸着物質は本発明の高分子ゲルにより強固に固定化されるので脱落することはない。このような本発明のリン酸イオン吸着材は水に近い比重をもつので、浮上層を形成させることもでき、さらに部分流動床を形成させて使用することも容易である。本発明において立体的網目状素材の内部の空隙にリン酸イオン吸着物質を担持させ固定化し、かつ被処理水中のリン酸イオンを自由に透過せしめ得る水溶性高分子としては、好ましくはアルギン酸、キトサンを挙げることができるが、これらのほかアガロース、ヒドロキシエチルセルローズ、CMC、変成澱粉等の天然あるいは変成天然高分子も良い。またその他合成水溶性高分子としては、ポリアクリル酸、ポリビニルアルコール、酢酸ビニルとメタクリル酸共重合物の鹸化物等を挙げることができる。

【0010】(具体的態様)以下に図1及び図2に示した角状のポリウレタンフォーム粒状物にリン酸イオン吸着物質を担持せしめた本発明のリン酸イオン吸着材4の製造方法の具体例を説明する。ただし、以下の説明は本発明を制限するものではない。粒径が10～30mmの角状のポリウレタンフォーム粒状物を多数個、10mm未満の孔径を持つカゴの中に入れる。このカゴをリン酸イオン吸着物質(鹿沼土、アロフェン、水酸化アルミ、活性アルミナ、水酸化鉄、酸化鉄、酸化ジルコニウム、水酸化チタン、アパタイト等)の微粒子とアルギン酸ソーダとの混合液A内に浸漬することによって、ポリウレタンフォーム粒状物の網目構造(立体網目状骨格3)内部に混合液Aを滲み込ませる。

【0011】次に、カゴを混合液Aから出し、塩化カルシウム水溶液が入った容器内に浸漬し、10分間程度放置するとアルギン酸カルシウムヒドロゲル生成反応によって、リン酸イオン吸着物質1がポリウレタンフォーム粒状物の網目構造3内に固定化・保持されることが認められた。そのあと、軽く水洗すれば、本発明のリン酸イ

オン吸着材4が出来上がる。ポリウレタンフォームを適用した場合、本発明のリン酸イオン吸着材は、比重が0.98程度となり、水に浮くことが認められた。鹿沼土などの、リン酸イオン吸着物質を固定化する高分子ゲルとしては、特に天然物由来のアルギン酸ソーダ(昆布等から採取する)、キトサン(カニの甲羅等から採取する)等の高分子ゲルが好適であり、飲料水源となる水源からリン酸イオンを除去する場合に、安全性の立場からは、化学合成による高分子より推奨できる。

10 【0012】ポリウレタンフォームの立体的網目状の網目の大きさは重要であり、小さ過ぎると本発明のような優れた脱リン材(リン酸イオン除去材)は得られない。なぜなら、ヒドロゲルがポリウレタンフォームの表面で析出してしまい、網目構造の穴を塞いでしまうので好ましくない。すなわち、1インチ(25mm)当たりの穴の数が8～13個が好適であり、50個以上あると、ヒドロゲルの析出によって立体的網目構造が失われてしまうのであまり好ましくない。

20 【0013】本発明を利用した技術は、例えばダム貯水池、河川、湖沼等の富栄養化対策として、脱リン施設に適用できる。例えば、ダムあるいは湖等に流入する河川からリン酸イオンを除去しようとする場合、図3に示したように砂防堰の前に本発明の立体的網目状リン酸イオン吸着材粒子からなる充填層Bを設けることによって、河川水を強制的に充填層Bを通過させ、リン酸イオンを除去できる。すなわち、図3に示すように本発明の水処理方法の1例は、充填層Bは砂防堰7により河川流6をせき止め、流出防止ネット9と充填層形成枠10により本発明のリン酸イオン吸着材粒子の充填層Bを吸着剤浮上層して形成し(従って充填層Bを図3には吸着剤浮上層Bとした。)、この充填層Bに河川流を通して河川水中に含まれるリン酸イオンを除去して除リン河川水を砂防堰7を越して除リン河川流8として下流へ流すことによって行われる。

【0014】

【実施例】以下に本発明のリン酸イオン吸着材の製造方法及びそれを使用した水処理についての実施例を示す。ただし、本発明の実施態様はこの説明によって限定されるものではない。

40 (実施例1) アルギン酸ソーダを20g/リットル溶解した水道水に鹿沼土微粒子を10重量%懸濁させた液の中に、粒径10mm×20mm×20mmの角状のポリウレタンフォーム(1インチ長の網目穴数13個)約3500個を浸漬させ、ポリウレタンフォームの網目内に前記混合液を良く滲み込ませた。その後、ポリウレタンフォームを取り出し、10%CaCl₂溶液内に20分間浸漬させた。この結果、すべてのポリウレタンフォームの粒状物の内部の立体網目構造内に鹿沼土とアルギン酸カルシウムが担持され、外観が灰褐色を帯びた。ポリウレタンフォーム1g当たりには3～3.5gの鹿沼土

が固定化された。この時点で、ポリウレタンフォームの粒状物を取り出し、下水2次処理水中に含まれるリン酸イオン (PO_4^{3-} 濃度 $0.8 \sim 1.0 \text{ mg/l}$) の除去処理を行った。処理期間は2ヶ月とした。リン酸*

*イオンの除去処理の条件と結果は第1表に示した。

【0015】

【表1】

第1表 (除去処理の条件と結果)

処理条件	
粒状物(*)の充填層の高さ	2 m
充填層カラム(円筒)直径	1500 mm ϕ
SV	2 hr^{-1}
原水リン酸イオン濃度	0.8~1.0 mg/l
結果	
処理水リン酸イオン濃度	0.08~0.09 mg/l

*粒状物: 鹿沼土付着ポリウレタンフォーム粒状物

【0016】2ヶ月後でも処理水のリン酸濃度は 0.1 mg/l 以下であった。また、下水2次処理水濃度のSSは、 $10 \sim 14 \text{ mg/l}$ であったが、予め別のろ過装置でろ過することなく、そのまま上記本発明の脱リンカラムに供給した。その結果、リン酸イオン除去能力の悪化は認められず、本発明のリン酸イオン吸着材はSSの悪影響を殆ど受けないことが認められた。鹿沼土以外のリン酸イオン吸着物質や高分子ゲルを用いても、同様にリン酸イオン吸着材は製造でき、上記と遜色ないリン酸イオン除去能力を示す。

【0017】

【発明の効果】本発明のリン酸イオン吸着材は次の効果がある。

①空隙率が大いので、通水抵抗が著しく少ない。

②SSの悪影響が少ない

③リン酸イオン吸着効果が高く、下水で2次処理水等の 1 mg/l 程度のリン酸イオンを確実に 0.1 mg/l 以下にできる。

④軽量で水に浮上するので、浮上層または部分浮上層として、また充分の強度を有するので、固定床の充填材として水処理に利用できる。更にダム、河川、湖沼等自然水系からリン酸イオンを除去するのに極めて好適である。

⑤軽量なので、ハンドリングが容易であり、リン酸イオン吸着材固定化の施工が簡単に行える。

⑥リン酸イオン吸着能力を持つ微粒子を単に物理的に担

※持させるのではなく、高分子ゲルによって化学的にしっかりと固定化するので、処理水中にリン酸イオン除去能力を持つ微粒子が流出心配がない。

20 ⑦高分子ゲルはリン酸イオンの透過性が良いので、内部においても高いリン酸イオン吸着能力を示す。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のリン酸イオン吸着材の1例のマイクロ構造を示す概念図(図2の円で囲った部分の拡大図。)である。

【図2】本発明のリン酸イオン吸着材の1例の立体網目構造状外観を示す斜視図である。

【図3】本発明のリン酸イオン吸着材の河川浄化への適用の1例を示す概念図である。

30 【符号の説明】

1 リン酸イオン吸着性物質

2 高分子ゲル

3 立体網目状骨格

4 リン酸イオン吸着材

5 連通孔

6 河川流

7 砂防堰

8 除リン河川流

9 流出防止ネット

40 10 充填層形成枠

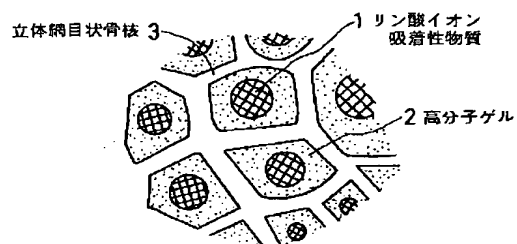
A 混合液

B 充填層(吸着剤浮上層)

【図2】



【図 1】



【図 3】

